

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-543563  
(P2002-543563A)

(43) 公表日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
H 0 1 L 51/00		33/02	
H 0 5 B 33/02		33/14	A
33/14		H 0 1 L 29/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2000-614518(P2000-614518)  
(86) (22) 出願日 平成12年4月27日 (2000. 4. 27)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 00/11534  
(87) 国際公開番号 WO 00/65670  
(87) 国際公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)  
(31) 優先権主張番号 60/131, 416  
(32) 優先日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 60/137, 928  
(32) 優先日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

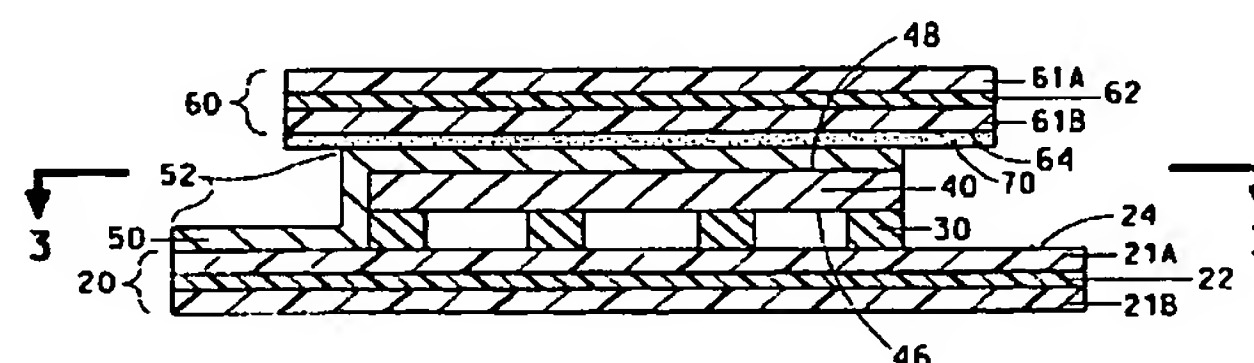
(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007  
(72) 発明者 ピーター フランシス カーシア  
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州  
ウィルミントン スウィートブライアー  
ロード 2413  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素および水分による劣化に対する改善された耐性を有する可撓性有機電子デバイス

(57) 【要約】

有機材料を含む少なくとも1つの活性層を含む有機電子  
デバイスの、酸素および水分による劣化に対する耐性を  
改善するために、可撓性複合バリア構造を利用する。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** a) 第1のポリマーフィルムの少なくとも1つの層(21A、21B)と第1のバリア材料の少なくとも1つの層(22)とを含み、第1の内面(24)を有する、第1の可撓性複合バリア構造(20)と、

b) 少なくとも1つの第1の電気接触層(30)と、

c) 有機活性材料を含み、かつ、長さ幅とで規定される寸法を有する、少なくとも1つの活性層(40)と、

d) 少なくとも1つの第2の電気接触層(50)と、

e) 第2のポリマーフィルムの少なくとも1つの層(61A、61B)と第2のバリア材料の少なくとも1つの層(62)とを含み、第2の内面(64)を有する、第2の可撓性複合バリア構造(60)と

を、この順序で備え、

前記第1(20)および第2(60)の複合バリア構造のうち少なくとも1つが光透過性であり、

前記少なくとも1つの活性層(40)を封入すべく、前記第1(20)および第2(60)の複合バリア構造と一緒に封止することを特徴とする可撓性有機電子デバイス(10)。

**【請求項2】** 前記第1の電気接触層の一部と前記第2の電気接触層の一部とが、前記活性層の寸法範囲を越えて延在し、前記第1および第2の複合バリア構造は、同様に前記第1および第2の電気接触層の延在部に封止されていることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

**【請求項3】** 前記第1および第2の複合バリア構造の前記第1および第2のポリマーフィルムが、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリルおよびポリメタクリロニトリル、過フッ素化および部分フッ素化ポリマー、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル樹脂、エポキシ樹脂およびノボラック樹脂から選択されることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

**【請求項4】** 前記第1および第2のバリア材料が、金属、金属合金、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物、無機フッ化物およびそれらの組み合わせから

独立的に選択されることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項5】 前記第1の可撓性複合バリア構造および前記第1の電気接触層が光透過性であり、

前記第1の複合バリア材料の前記第1および第2のポリマーフィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドおよびそれらの組み合わせから選択されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項6】 前記バリア材料が、アルミニウム、ニッケル、クロム、銅、スズ、ステンレス鋼、それらの合金、無機酸化物、無機窒化物、無機フッ化物、無機炭化物およびそれらの組み合わせから選択されることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項7】 前記活性層が共役系ポリマーを含む請求項1乃至6のいずれか1項または複数に記載のデバイス。

【請求項8】 請求項1乃至6のいずれか1項または複数に記載のデバイスを含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【請求項9】 請求項1乃至6のいずれか1項または複数に記載のデバイスを含むことを特徴とする光検出器。

【請求項10】 第1の電気接触層外面と反対側の第1の電気接触層内面とを有する少なくとも1つの第1の電気接触層と、有機活性材料を含み、かつ一組の寸法を有する、前記第1の電気接触層内面に隣接した少なくとも1つの活性層と、第2の電気接触層外面と反対側の第2の電気接触層内面とを有する少なくとも1つの第2の電気接触層とを備え、前記第2の電気接触層内面が前記活性層に隣接する可撓性有機電子デバイスの、酸素および水分による劣化に対する耐性を改善するための方法であって、

第1の可撓性複合バリア構造を、前記少なくとも1つの第1の電気接触層の外面に隣接して配置する工程であって、該第1の可撓性複合バリア構造は、第1のポリマーフィルムの少なくとも1つの層と第1のバリア材料の少なくとも1つの層とを含み、該第1のバリア構造は第1の内面を有する工程と、

第2の可撓性複合バリア構造を、前記少なくとも1つの第2の電気接触層の外面に隣接して配置する工程であって、該第2の可撓性複合バリア構造は、第2の

ポリマーフィルムの少なくとも1つの層と第2のバリア材料の少なくとも1つの層とを含み、該第2のバリア構造は第2の内面を有する工程とを含み、

前記第1および第2の複合バリア構造のうち少なくとも1つが光透過性であり

、

前記活性層の寸法の外側で、前記第1の内面と前記第2の内面とを一緒に封止して、前記活性層を封入し、

それによって請求項1乃至6のいずれか1項または複数に記載のデバイスを得ることを特徴とする方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(発明の分野)**

本発明は、活性層が有機材料である有機電子デバイスに関する。特に、本発明は、可撓性複合バリア構造で覆われた電子デバイスに関する。

**【0002】****(関連技術の説明)**

有機電子デバイスには、光を放出するデバイス（ディスプレイをなす発光ダイオードなど）や輻射エネルギーに応答するデバイス（光検出器など）が含まれる。ディスプレイは、アクティブマトリクスアドレス指定または単純マトリクスアドレス指定を含んでもよい。単純マトリクスディスプレイでは、行および列をなして配列された個々の画素をアドレスするための電極ラインのレイがあり、特定の行と列との間に電圧を印加すると、対応するアドレスの画素が導通される。アクティブマトリクス型液晶ディスプレイから類推して、ポリマーを用いた電子デバイス（ディスプレイ）でも、画素のオンオフを切り換える薄膜トランジスタ（TFT）デバイスを使用すれば個々の画素をアドレス指定することが可能である。このような構成では、各TFTが「ゲートバスライン」および「データバスライン」と電気的に接続される。これらのラインも、電気ドライバ回路に接続され、および活性デバイス領域の外側で封止されている必要がある。

**【0003】**

全てのそのようなデバイスにおいては、有機活性層が2つの電気接触層の間に挟持されている。電気接触層の少なくとも1つは光透過性であり、この電気接触層を光が通過可能なようになっている。有機活性層は、少なくとも1つの光透過性電気接触層を通過する光に応答して電気信号を生成したり、あるいは、電気接触層への電気の印加時に光透過性電気接触層を通して光を放出したりすることができる。後者の場合、有機活性層はエレクトロルミネセンス材料を含む。

**【0004】**

有機エレクトロルミネセンス材料を発光ダイオードの活性材料として利用することがよく知られている。アントラセン、チアジアゾール誘導体およびクマリ

ン誘導体などの単純な有機分子が、エレクトロルミネッセンスを示すことが知られている。Friendらの米国特許第5, 247, 190号、Heegerらの米国特許第5, 408, 109号およびNakanoらの欧州特許出願公開第443 861号などに開示されているように、半導体共役系ポリマーもまた、エレクトロルミネッセンス材料として用いられてきた。それら有機材料は、さまざまな波長で放射を得るべく調整することが可能なものである。しかしながら、それらの材料は大気ガス（特に酸素と水蒸気）によって劣化してしまうことが多い。材料が適切に封止されない場合、この感受性がデバイスの稼動寿命を著しく制限する可能性がある。

#### 【0005】

典型的には、デバイスは、ガラス基板上に製造された後に、エポキシ樹脂で他のガラス板に気密封止されている。Nakamuraらの米国特許第5, 427, 858号では、エレクトロルミネッセンスデバイスは、任意選択でガラス製シールド層により被覆される含フッ素ポリマーの保護層を有する。Tangの米国特許第5, 482, 896号では、エポキシ接着剤またはホットメルト接着剤などの材料を利用して、硬い支持体と薄い（25～50ミクロン）ガラス基板との間でエレクトロルミネッセンスデバイスのエッジを封止している。Scorza favaraらの米国特許第5, 073, 446号では、第2の電気接触層の酸化を防止するために、ガラス基板を含むエレクトロルミネッセンスデバイスは、少なくとも80%のインジウムを含有する熔融金属粒子で構成される外側のキャップ層を有する。しかしながら、基板としてガラスを用いるとデバイスの脆弱性が大幅に増してしまう。さらに、ガラス基板を有するデバイスは室温以下の温度で可撓性ではないため、曲面に沿わせることは不可能である。

#### 【0006】

したがって、環境要素に影響されやすい有機電子デバイス各層の化学的安定性を改善する必要がある。また、このようなデバイスの耐久性ならびに可撓性を改善する必要もある。

#### 【0007】

（発明の概要）



本発明は、酸素および水分による可撓性有機電子デバイスの劣化に対する耐性を改善するための方法と、環境劣化（特に酸素および水分による劣化）に対する著しく改善された耐性および改善された耐久性を有する可撓性有機電子デバイスとに関するものである。このデバイスには、2つの電気接触層の間に挟持された有機活性層が含まれており、この挟持された部分が2つの可撓性複合バリア構造の間に封止されている。可撓性複合バリア構造は、好ましくは $1.0\text{ cc/m}^2/24\text{ 時間/atm}$ 未満の酸素および水蒸気の輸送速度を有する。

#### 【0008】

本発明の一実施形態では、このデバイスは、

- (a) 第1のポリマーフィルムの少なくとも1つの層と第1のバリア材料の少なくとも1つの層とを含む第1の可撓性複合バリア構造と、
- (b) 少なくとも1つの第1の電気接触層と、
- (c) 有機活性材料を含み、かつ、長さおよび幅とで規定される寸法を有する、少なくとも1つの活性層と、
- (d) 少なくとも1つの第2の電気接触層と、
- (e) 第2のポリマーフィルムの少なくとも1つの層と第2のバリア材料の少なくとも1つの層とを含む第2の可撓性複合バリア構造とを、この順序で備え、

第1および第2の複合バリア構造のうち少なくとも1つが光透過性であり、活性層を封入すべく第1および第2の複合バリア構造と一緒に封止してある。

#### 【0009】

第2の実施形態では、デバイスは、活性層の寸法範囲を越えて延在する第1の電気接触層の一部と第2の電気接触層の一部とを含み、第1および第2の複合バリア構造が、一緒にかつ活性層の寸法範囲を越えて延在する第1の電気接触層の一部と第2の電気接触層の一部とに対してさらに封止されている。

#### 【0010】

(好適な実施形態の詳細な説明)

本発明は、少なくとも第1の可撓性複合バリア構造と、第1の電気接触層と、少なくとも1つの有機活性材料を含有する層と、第2の電気接触層と、第2の可

撓性複合バリア構造とを、この順序で有するデバイスに関するものである。

### 【0011】

デバイスが機能するためには、デバイスの電気接触層を外部回路に接続できる必要があることは理解される。大抵の場合、接続用に電気接触層を活性層の寸法範囲を越えて延在させることによって、この回路接続を達成することが可能である。次に、複合バリア構造を、電気接触層が封止部を越えて延びている状態で、一緒にかつ電気接触層の延在部に対して封止する。しかしながら、バイアとして知られている導電性経路を使用して、電気接触層を外部回路に接続することも可能である。バイア開口部は、デバイスの組み立て時に層ごとに形成してもよいし、デバイスの組み立て後にすべての層にドリルで形成してもよい。続いて、SinnaduraiのHandbook of Microelectronic Packaging and Interconnection Technologies (Electrochemical Publications Ltd., 1985)などに記載されているよく知られている手法を用いて、これらの開口部にメッキを施す。バイアを用いる場合は、開口部を接続用ワイヤ周囲で完全に封止して、活性層が外部の環境に曝露されないよう保護しておく必要がある。

### 【0012】

本願明細書において使用する「可撓性」という用語は、材料の平面状シートが、室温にて1mmの厚さを有するガラスよりも剛性が小さく、および好ましくは破損することなしに、平面に対して少なくとも $10^{\circ}$ の角度まで屈曲可能であるという意味を意図する。「光透過性」という用語は、材料が可視スペクトル(400~700nm)の光の少なくとも50%を透過するという意味を意図する。

「バリア」という用語は、酸素および水蒸気に対する浸透性が低いという意味を意図する。「実質的にX」とは、特定の材料からなる組成物が主にXであり、その意図された目的を達成できないほどまで、その材料の機能的な特性に悪影響をおよぼすことがない他の成分も含んでもよいという意味で用いられている。

### 【0013】

層Aが層Bの第1の表面に「隣接する」と表現されている場合、層Aが、層B



の第1の表面とは反対側に位置する層Bの第2の表面よりも第1の表面の方に近いことを意味している。本願明細書において、「隣接」という語は必ずしも層Aが層Bの第1の表面のすぐ隣にあることを意味するものではない。したがって、層Aと層Bとの間に層Cが位置し、および依然として層Aが層Bの第1の表面に隣接していることが真実であることも完全に可能である。

#### 【0014】

図1乃至図4は、本発明による有機電子デバイス10の一例を示している。図2および図4において最も良く分かるように、デバイス10は、第1の可撓性複合バリア構造20と、第1の電気接触層30と、活性層40と、第2の電気接触層50と、第2の可撓性複合バリア構造60とを含む。意図した用途に依存し、図1および図3において最も良くわかるように、デバイス10を電源100、120と直接接続することが可能である。あるいはまた、デバイス10を少なくとも1つの外部回路（図示せず）と接続し、これによって電子システム（図示せず）全体の一部となってもよい。

#### 【0015】

図2および図4において最も良くわかるように、第1の複合バリア構造20は内面24を有し、バリア材料22の層の両側にある2つのポリマー層21Aおよび21Bから構成されている。パターンをなした第1の電気接触層30が第1の複合バリア構造20の内面24に隣接して配置されている。図1および図3において最も良くわかるように、第1の電気接触層のパターンは、活性層の幅44を渡り、および活性層40のエッジ43Aを越えて延在している線から構成されている。第1の電気接触層30は、区域31において活性層40の寸法範囲を越えて延在している。図2および図4において最も良くわかるように、活性層40が第2の電気接触層50と第1の電気接触層30との間に挟持されるように、パターンをなした第2の電気接触層50が、第1の電気接触層30に隣接した表面46とは反対側の活性層40の第2の表面48に隣接している。図1、図2および図4において最も良くわかるように、第2の電気接触層のパターンは、活性層の長さ42を渡り、および活性層40のもう1つのエッジ45A、44を越えて延在している線から構成されている。図1および図2において最も良くわかるよう

に、第2の電気接触層は、区域52において活性層の寸法範囲を越えて延在している。図2および図4において最も良くわかるように、第2の可撓性複合バリア構造60は、バリア材料62の層の両側にある2つのポリマー層61Aおよび61Bから構成されている。第2のバリア構造の内面64は接着剤層70である。

#### 【0016】

デバイス10の設計に依存して、電気接触層30、50が、活性層のエッジ43A、43B、45A、45Bのうち任意の1つまたは複数を越えて延在してもよいことは理解される。

#### 【0017】

図1乃至図4は層の相対的な順序を示すためのものであって、それらの間隔が誇張され、およびそれらの相対的寸法を正確に表したものではないことは理解される。

#### 【0018】

図1、図2および図4において最も良くわかるように、第2の複合バリア構造60の寸法65、66を、第1の複合バリア構造20の寸法26、27よりも小さくすることが可能である。図示の実施形態では、活性層40を効果的に封止するために、第2の複合構造60の寸法65、66の方が、活性層40（図示せず）の寸法42、44よりも大きくなっている。少なくとも1つの電気接触層も同様に環境による劣化を受けやすい一実施形態（図示せず）では、複合バリア構造の寸法を調節し、この感受性の高い電気接触層も効果的に封止できるようにすべきである。したがって、複合バリア構造20、60がデバイス10に効果的な封止を提供可能である限りにおいて、第2の複合バリア構造60の相対的な寸法65、66および第1の複合バリア構造20の寸法26、27は変更可能なものであることが理解される。

#### 【0019】

図4において最も良くわかるように、活性層40の寸法よりも外側の領域102において、接着剤層70を用いて、第1および第2の可撓性複合バリア構造20および60を一緒に封止する。図面には明示していないが、活性層40が封止されたエッジの内側に完全に封入されるように、第1および第2の可撓性複合バ

リア構造20および60はすべてのエッジで封止される。好ましくは、第1の電気接触層30の区域31と第2の電気接触層50の区域52を除く第1および第2の電気接触層30、50のすべての部分が封入されるような方法で、第1および第2の可撓性複合バリア構造20および60を封止する。

### 【0020】

デバイス10が発光ダイオードである実施形態では、層30はカソード（またはアノード）であることが可能であり、層40はエレクトロルミネッセンス材料を含有する発光層であり、および層50は場合に応じてそれぞれの対抗電極すなわちアノード（またはカソード）である。

### 【0021】

#### （1. 可撓性複合バリア構造）

可撓性複合バリア構造20および60は、少なくとも1つのポリマーフィルム層とバリア材料の少なくとも1つの層とで構成される複合体である。2つの複合バリア構造を、同一の材料で製造することも、異なる材料で製造することも可能である。2つの複合層のうち少なくとも1つは、光透過性、好ましくは可視領域で少なくとも80%の光を透過するべきである。

### 【0022】

本発明において有用なポリマーフィルム21A、21B、61A、61Bは、デバイスの動作条件下で寸法的小および物理的に安定である。好適なポリマーの例としては、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリイミド；ポリアミド；ポリアクリロニトリルおよびポリメタクリロニトリル；ポリテトラフルオロエチレン、ならびにテトラフルオロエチレンおよび2，2-ジメチルー1，3-ジオキソールのコポリマーなどの過フッ素化ポリマーおよび部分フッ素化ポリマー；ポリスチレン；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリウレタン；ポリアクリル樹脂（アクリル酸および／またはメタクリル酸のエステルのホモポリマーおよびコポリマーを含む）；エポキシ樹脂；およびノボラック樹脂を実質的に含有する材料があげられる。2層以上のポリマーフィルムを用いることが可能であり、および異なる組成を有するフィルムの組合せを用いること

も可能である。適当な接着剤を用いて、あるいは知られているコーティングおよび／または同時押出プロセスなどの慣用の層形成プロセスによって複数の層と一緒に接合することが可能である。ポリマーフィルムは一般に、約0.5～10ミル（12.7～254ミクロン）の範囲内の厚さを有する。2以上のフィルム層が存在する場合、それぞれの厚さをこれよりもずっと小さくすることが可能である。

### 【0023】

ポリマーフィルム21A、21B、61A、61Bは実質的に上記のポリマーを含有するものであるが、これらのフィルムが同様に従来の添加剤を含むこともできることは理解される。たとえば、市販されている多くのポリマーフィルムには、大きなロールとして保管した際にフィルムの層同士が貼り付いてしまうのを防止するためのスリップ剤またはマット剤が含まれている。場合によっては、かかる添加剤の大きさは、接触するバリア材料層中に凹凸および欠陥をもたらす可能性があり；このような凹凸が複合バリア構造のバリア特性に悪影響が及ぼす恐れがある。添加剤が複合バリア構造に悪影響をおよぼすのであれば、スリップ剤およびマット剤を含まないポリマーフィルム、あるいは、かかる添加剤がバリア材料22、62の層の所望の厚さに比して小さいまたは目立たないポリマーフィルムが好ましい。場合によっては、スリップ塗料を利用することが可能である。

### 【0024】

本発明の複合構造20、60では、図4において最も良く分かるように、ポリマーフィルム21A、21B、61A、61Bの少なくとも2つの層の間に挟持された、バリア材料22、62の少なくとも1つの層を有することが好ましい。かかる複合構造20、60によって、バリア材料の極めて薄くかつ可撓性の層を可能とし、それはポリマーフィルムの外側の層によって損傷から保護される。バリア材料の2つ以上の層（図示せず）があってもよく、各層を2つのポリマー層の間に配置することができる。後述するプロセスのうちの1つによって、ポリマーフィルムの第1の層に対して、バリア層を付着することが可能である。次に、積層またはコーティング、流延または押出プロセスによって、ポリマーフィルムの第2の層を付着することが可能である。第2のポリマーフィルム層は、第1の

ポリマーフィルム層と同一組成を有してもよいし、または異なる組成を有してもよい。たとえば、厚さ1～2ミル（25.4～50.8ミクロン）のポリエステルフィルムに対して、プラズマ化学気相蒸着を用いて、厚さ2～500nmの窒化ケイ素（SiN<sub>x</sub>）層をコーティングすることが可能である。次に、この層に対して、乾燥することが可能であるアクリル樹脂の溶液、または引き続いて硬化を行うエポキシ樹脂またはノボラック樹脂をオーバーコートすることが可能である。あるいはまた、窒化ケイ素をコーティングされたポリエステルフィルムを、ポリエステルフィルムの第2の層に積層することも可能である。複合構造の全体としての厚さは一般に約0.5～10ミル（12.3～254ミクロン）の範囲内であり、好ましくは1～8ミル（25.4～203.2ミクロン）である。このような全体としての厚さは、複合構造を付着するあるいは設けるのに用いる方法に影響される。

#### 【0025】

図2および図4において最も良くわかるように、複合構造20、60の少なくとも1つの表面に接着剤70が付着される。構造20、60の内面24、64を接合することにより、複合バリア構造20、60を接着剤で封止する。接着剤70は、2つの複合構造を一緒に封止できるだけでなく、活性層40の寸法範囲を越えて延在している電気接触層の少なくとも1部31、52を封止できるものでなければならない。接着剤層70に加えてまたはこの接着剤層の代わりに、第1の複合バリア構造20の内面24の隣に接着剤層（図示せず）を配置してもよいことは理解される。

#### 【0026】

もう1つの実施形態では、別個の接着剤層70の代わりにまたはこの接着剤層に加えて、活性層40に隣接したポリマーフィルム21A、61Bのうち少なくとも1つに接着剤成分を組み込むことが可能である。このような場合には、別個の接着剤層70が複合バリア構造20、60を一緒に封止することは必要はない。

#### 【0027】

別個の層（層70など）および／またはポリマーフィルム層21A、61Bの



うち1つの成分として有用である、好適な接着剤としては、ポリマー接着剤樹脂、非晶質ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルブレンド、ナイロン、ポリウレタンおよびポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンビニルアルコール、エチレンビニルアセテートコポリマー、イオノマーおよび酸のコポリマーを含む）を実質的に含有する材料があげられる。接着剤層が光透過性の層に隣接している場合、接着剤層も光透過性でなければならないことは理解される。同様に、光透過性ポリマーフィルム層中に組み込まれる接着剤成分は、ポリマーフィルム層の光透過特性に悪影響をおよぼしてはならない。

#### 【0028】

本発明のバリア層22、62に有用なバリア材料は、厚さ1000Åの連続フィルムとして形成した場合に、酸素および水蒸気に対する輸送速度が $1.0\text{ cc}/\text{m}^2/24\text{ 時間}/\text{atm}$ 未満、好ましくは $0.2\text{ cc}/\text{m}^2/24\text{ 時間}/\text{atm}$ 未満の物質であることができる。好適なバリア材料としては、屈曲することができる可鍛性で亀裂抵抗性のある材料があげられる。このような材料の例としては、金属（アルミニウム、ニッケル、銅、スズおよびステンレス鋼など）ならびに合金を実質的に含有する材料があげられる。また、バリア材料が、水および酸素に対して化学的に安定である任意の無機材料であってもよい。無機酸化物、窒化物、フッ化物および炭化物（シリコン、アルミニウム、インジウム、チタン、マグネシウム、ハフニウム、タンタルおよびジルコニウムの無機酸化物、窒化物、フッ化物および炭化物など）ならびにそれらの組み合わせがあげられる。

#### 【0029】

バリア層22、62は各々、最小限の数の欠陥を有する連続層でなければならない。該欠陥は、材料の酸素および水蒸気の透過特性を高めて、バリアとして機能しなくなる可能性がある。したがって、たとえば、ピンホールや亀裂などの欠陥は望ましくないであろう。欠陥の大きさに加えて、欠陥の面密度（すなわち単位面積あたりの欠陥数）も同様にバリア材料の機能特性に影響する可能性があることは理解される。可撓性を維持するために、バリア材料の層は、一般的に1ミクロン以下、好ましくは500nm以下の厚さを有する。通常、バリア層は、2～500nmの範囲内の厚さを有してもよい。しかしながら、アルミ箔などいく



つかの可撓性金属フィルムの場合、好ましい範囲よりも厚いバリア層を使用することが可能である。

### 【0030】

本発明のバリア層は、極めて低い透過性を有する材料を有する極めて薄い層を含有する複合体である。

### 【0031】

ポリマーフィルムおよびバリア材料の具体的な選択は、複合構造に施される処理条件ならびに光透過要件に左右される。複合構造20または60がその上にさらなる層が構築される支持体として利用される場合、蒸着処理および／またはウェット化学エッチングを含むさまざまな処理条件がを経る可能性がある。いくつかの場合には、ポリマーフィルムが、さらなる処理にさらされる複合構造の外側の層になる。それらポリマー層が化学エッチング条件にさらされる場合は、ポリエステル、ポリイミドおよびフッ素化ポリマーなどの材料が好ましいポリマー材料である。処理が蒸着工程を伴う場合は、ポリマーフィルムが高いガラス転移温度（ $T_g$ 、たとえば $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ の $T_g$ ）を有するポリイミドまたはポリエステルであることが好ましく、より好ましくはポリエチレンナフタレートである。いくつかの場合には、バリア材料が、さらなる処理にさらされる複合構造の外側の層になる。バリア材料は、これらの条件に耐えるものを選択しなければならない。複合構造20または60を最後の層として加える場合は、以後に何らさらなる処理が施されないことが多い。したがって、最後の層として配置される複合バリア構造20または60の成分の組成に対する選択の幅は、遥かに広い。

### 【0032】

複合構造20または60が光透過性の電気接触層に隣接している場合、光をデバイス中に透過する、あるいは、デバイスによって発生される光を透過するために、複合バリア構造も同様に光透過性でなければならない。この場合、バリア材料の光透過性の層はどのような層であっても利用可能である。これには、 $2.5\text{ eV}$ を上回るバンドギャップを有する、ガラスおよび無機酸化物、無機窒化物、無機フッ化物および無機炭化物が含まれる。特に好ましい光透過性バリア材料は、以下の式（I）を有する窒化ケイ素、以下の式（II）を有する酸化ケイ素、

以下の式 (I I I) を有する酸化アルミニウム、以下の式 (I V) を有する窒化アルミニウム実質的に作製される材料のようなガラスである。

$\text{SiN}_w$  (式中、 $w$  は 0.8 と 1.2 との間 (両端を含む) である) 式 (I)

$\text{SiO}_x$  (式中、 $x$  は 1.5 と 2.0 との間 (両端を含む) である) 式 (I I)

$\text{AlO}_y$  (式中、 $y$  は 1 と 1.5 との間 (両端を含む) である) 式 (I I I)

$\text{AlN}_z$  (式中、 $z$  は 0.8 と 1.2 との間 (両端を含む) である) 式 (I V)

### 【0033】

また、好適な材料同士の組み合わせを利用することも可能である。

### 【0034】

複合構造が不透明な電気接触層に隣接している場合、光透過性の複合バリア構造に関する必要はない。

### 【0035】

要するに、デバイスにおける構造の位置に応じて、少なくとも以下の4タイプの使用可能な複合バリア構造がある。(i) その表面上で別の層を加工する支持体として複合バリア構造を使用し、この複合バリア構造に光透過性電気接触層が隣接している、(i i) その表面上で別の層を加工する支持体として複合バリア構造を使用し、この複合バリア構造に不透明な電気接触層が隣接している、(i i i) 付着される最後の層が複合バリア構造であり、この複合バリア構造に光透過性電気接触層が隣接している、および (i v) 付着される最後の層が複合バリア構造であり、この複合バリア構造に不透明な電気接触層が隣接している。複合バリア構造の構成層に用いられる材料の選択は、部分的には複合構造のタイプに依存する。

### 【0036】

スピンコーティングおよびスプレーコーティング、押出コーティングなどのコーティングプロセス、流延、スクリーン印刷および蒸着プロセスのような塗布プ

プロセスを含む、所望の厚さおよび均一性を生成する知られている付着技術のうち適当なものを用いて、ポリマーフィルム層21A、21B、61A、61Bおよびバリア材料22、62と一緒に組み合わせることが可能である。好ましいプロセスは、蒸着プロセスによって、バリア材料22、62を、それぞれポリマーフィルム21Aまたは21B、61Aまたは61Bに付着することである。このようなプロセスとしては、化学気相蒸着およびプラズマ強化化学気相蒸着、ならびに蒸着、イオンプレーティングおよびスパッタリングなどの物理蒸着プロセスがあげられる。基板（この場合、ポリマーフィルム21A、21B、61Aまたは61B）のより少ない加熱をもたらし、コーティングフラックスがより均一であるため、プラズマ強化化学気相蒸着が特に好ましい。それによって、実質的に欠陥のない層が得られる。

### 【0037】

#### （2. 第1の電気接触層）

第1の可撓性複合バリア構造の一表面に、第1の電気接触層30が付着される。この電気接触層は、活性層40に（または状況に応じて活性層から）荷電粒子を注入（または収集）可能などのような材料でも含み得る。

### 【0038】

図面には示していないが、第1の電気接触層は、材料の1つの単層で構成されるものであってもよいし、第1の電気接触層材料からなる複数の層の複合物であってよい。第1の電気接触層がアノード（すなわち、正の荷電粒子を注入または収集するのに特に効率のよい電極）である場合、このアノードは、たとえば、金属、混合金属、合金、金属酸化物または混合金属酸化物を含有する材料などであってもよいし、導電性ポリマーであってもよい。好適な金属としては、IB族金属、IV族、V族およびVI族の金属ならびにVII族の遷移金属があげられる。第1の電気接触層を光透過性にするのであれば、インジウムスズ酸化物など、II族、III族およびIV族金属の混合金属酸化物あるいは、ポリアニリンなどの導電性ポリマーを使用することが可能である。

### 【0039】

デバイスを外部回路に接続する延在部31のある第1の電気接触層30が図示

してあるが、他の回路接続手段（バイアなど）を組み込んだデバイス（図示せず）であればこうした延在部31が不要な場合もあることは理解される。さらに、複合バリア層20、60の寸法26、65方向に渡って第1の電気接触層30の組成が異なってもよいことは理解される。たとえば、第1の電気接触層30が延在部31を含む場合、この延在部のうち封止された複合バリア層20、60の外に配置される部分に、活性層40と同一の位置を占める第1の電気接触層の組成物よりも、環境劣化に対する耐性が高いまたはより良い導電体である材料（アルミニウムなど）を実質的に含有するようにしてもよい。したがって、活性層40と同一の位置を占める第1の電気接触層の組成物を、電子バンドギャップマッチングが一層良くなるように選択してもよい。同時に、延在部31の第1の電気接触層の組成を、より大きな導電性、および封止したデバイスの外での環境劣化に対するより高い耐性を提供するように選択してもよい。第1の電気接触層材料の別個の層を用いるか、あるいは、第1の電気接触層内で合金化される組成を調整することによって、さまざまな組成物を提供することが可能である。

#### 【0040】

第1の電気接触層30は通常、物理蒸着プロセスによって適用される。「物理蒸着」という用語は、減圧下で実施されるさまざまな蒸着法を意味する。したがって、たとえば、物理蒸着は、イオンビームスパッタリングを含むあらゆる形態のスパッタリングならびに、電子ビーム蒸着(e-beam evaporation)などのあらゆる形態の蒸着を含む。本発明において有用な物理蒸着の具体的な形態はRFマグネトロンスパッタリングである。

#### 【0041】

一般に、第1の電気接触層はパターン化される。所望されるようにパターンを変更してよいことは理解される。たとえば、第1の電気接触層材料を付着する前に、パターン化したマスクまたはフォトレジストを第1の可撓性複合バリア構造の上に配置することにより、第1の電気接触層をパターン状に付着することが可能である。あるいはまた、第1の電気接触層を一面の層として適用し、続いて、たとえばフォトレジストおよびウェット化学エッチングを用いてパターン化してもよい。第1の電気接触層は一般に、50～500nmの範囲内の厚さを有する

。従来技術において周知の第1の電気接触層材料およびパターン形成プロセスを利用できる。

#### 【0042】

##### (3. 有機活性層)

デバイス10の用途に応じて、活性層40は、(発光ダイオードにおけるように)印加電圧によって活性化される発光層であってもよいし、(光検出器におけるように)輻射エネルギーに応答し、そして印加バイアス電圧のある状態またはない状態で信号を生成する材料からなる層であってもよい。光検出器の例としては、光導電セル、フォトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタおよび光電管ならびに光電池があげられる。これらの用語については、Markus, JohnのElectronics and Nucleonics Dictionary, 470および476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)に説明されている。

#### 【0043】

活性層が発光性である場合は、その層は電気接触層に十分なバイアス電圧が印加されると光を放出する。発光活性層は、どのような有機エレクトロルミネセンス材料または他の有機発光材料を含むものであってもよい。このような材料には、たとえばTangの米国特許第4,356,429号やVan Slykeらの米国特許第4,539,507号(関連のある部分を本願明細書に援用する)に記載されているような低分子材料であることが可能である。あるいはまた、かかる材料は、Friendら(米国特許第5,247,190号)、Heegerら(米国特許第5,408,109号)、Nakanoら(米国特許第5,317,169号)(関連のある部分を本願明細書に援用する)に記載されているようなポリマー材料であってもよい。好ましいエレクトロルミネセンス材料は、半導体共役系ポリマーである。かかるポリマーの一例が、PPVと呼ばれるポリ(p-フェニレンビニレン)である。添加剤を使用してまたは使用せずに、発光材料を他の材料のマトリクス中に分散させてもよいが、好ましくは単独で層を形成する。活性有機層は一般に、50~500nmの範囲内の厚さを有する。

#### 【0044】



活性層40を光検出器に組み込む場合、その層は輻射エネルギーに応答し、そしてバイアス電圧のある状態またはない状態で信号を生成する。輻射エネルギーに応答し、およびバイアス電圧のある状態で信号を生成できる材料（光導電セル、フォトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、光電管などにおける場合）は、たとえば、多くの共役系ポリマーおよびエレクトロルミネッセンス材料を含む。輻射エネルギーに応答し、およびバイアス電圧のない状態で信号を生成できる材料（光導電セルまたは光電池の場合など）は、光に対して化学的に反応し、そしてそれによって信号を生成する材料を含む。そのような感光性の化学反応性材料は、たとえば、多くの共役系ポリマーならびにエレクトロルミネッセンス材料およびフォトルミネッセンス材料を含む。具体例は、MEH-PPV（“Optocoupler made from semiconducting polymers”, G. Yu, K. Pakbaz, およびA. J. Heeger, Journal of Electronic Materials, Vol. 23, pp 925-928 (1994)）；およびCN-PPVを伴うMEH-PPV複合材料（“Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks”, J. J. M. Hallisら (Cambridge group) Nature Vol. 376, pp. 498-500, 1995)を含むが、これに限定されるものではない。

#### 【0045】

活性有機材料を含有する層40を、スピコーティング、流延および印刷を含む任意の慣用の手段によって溶液から第1の電気接触層30に付着することが可能である。材料の性質に応じて、活性有機材料を蒸着プロセスによって直接付着することも可能である。また、活性ポリマーの前駆体を付着した後、典型的には加熱によってポリマーに変換することも可能である。

#### 【0046】

活性層40を第1の電気接触層30の上に付着するが、典型的には層全面は被覆されない。図2において最も良くわかるように、仕上がったデバイスにおいて駆動および／または検出回路との接続を可能にするために、活性層の寸法範囲を



越えて延在する第1の電気接触層の部分31がある。

#### 【0047】

##### (4. 第2の電気接触層)

活性層40の他方の側に第2の電気接触層50が付着される。図面には示していないが、第2の電気接触層は、材料の1つの単層で構成されるものであってもよいし、複数の層の材料の複合体であってもよい。

#### 【0048】

第2の電気接触層は、活性層40に（または状況に応じて活性層から）荷電粒子を注入（または収集）可能な任意の金属または非金属を含有する材料であることができる。通常、第2の電気接触がカソード（すなわち、電子または負の荷電粒子を注入または収集するのに特に効率のよい電極）である場合、このカソードは、第1の電気接触層（この場合、アノード）よりも低い仕事関数を有するどのような金属または非金属であってもよい。I族アルカリ金属（Li、Csなど）、IIA族（アルカリ土類）金属、II族金属（希土類およびランタニドを含む）およびアクチニドから、第2の電気接触層用の材料を選択することが可能である。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウムおよびマグネシウムなどの材料ならびにそれらの組み合わせを使用することが可能である。

#### 【0049】

デバイスを外部回路に接続する延在部52とともに第2の電気接触層50が図示されているが、他の回路接続手段（バイアなど）を組み込んだデバイス（図示せず）であればこうした延在部52が不要な場合もあることは理解される。さらに、複合バリア層20、60の寸法27、66方向に渡り第2の電気接触層50の組成が変化してもよいことは理解される。たとえば、第2の電気接触層50が延在部52を含む場合、封止された複合バリア層20、60の外に配置される延在部の一部は、活性層40と同一の位置を占める第2の電気接触層の組成物よりも環境劣化に対する耐性が高いおよび／またはより良い導電体である材料（アルミニウムなど）を実質的に含有してもよい。したがって、活性層40と同一の位置を占める第2の電気接触層の組成物を、電子バンドギャップマッチングが一層良くなるように選択してもよい。同時に、延在部52の第2の電気接触層の組

成物を、高い導電性および封止したデバイスの外での環境劣化に対する改善された耐性を提供するように選択してもよい。第2の電気接触層材料の別個の層によって、さまざまな組成を提供することが可能であり、あるいは、1つの第2の電気接触層内で合金化することが可能である。

#### 【0050】

第2の電気接触層は通常、物理蒸着プロセスによって付着される。一般に、第2の電気接触層は、第1の電気接触層30について上述したようにパターン化される。同様の処理技術を利用して、第2の電気接触層をパターン化することが可能である。第2の電気接触層は一般に、50～500nmの範囲内の厚さを有する。従来技術において周知の第2の電気接触層材料およびパターン形成プロセスを利用できる。

#### 【0051】

第2の電気接触層の一部52が発光層40の寸法範囲を越えて延在する。第1の電気接触層30の場合と同様に、この延在部52は、仕上がったデバイスにおいて、駆動および／または検出回路との接続を可能にする。

#### 【0052】

##### (5. 他の任意の層)

有機電子デバイス中には他の層を有することは知られている。たとえば、第1の電気接触層30と活性層40との間に層（図示せず）を設け、層30、40間での電荷の輸送および／または電子バンドギャップマッチングを容易にしたり、あるいは活性層40と第1の電気接触層30との間の化学的な反応性を抑えることが可能である。同様に、活性層40と第2の電気接触層50との間に層（図示せず）を配置し、層40、50間での電荷の輸送および／または電子バンドギャップマッチングを容易にしたり、あるいは活性層40と第2の電気接触層50との間の化学的な反応性を抑えることが可能である。従来技術において知られている層を使用することが可能である。加えて、上述した層のうちいずれのものも複数の層で構成してもよい。あるいは、第1の電気接触層30、活性層40および第2の電気接触層50のうちいくつかまたはすべてを表面処理し、荷電粒子輸送効率を高めるようにしてもよい。さらに、層20、30、40、50、60

の1つまたは複数の組の間に追加のバリア層（図示せず）を配置し、不都合な処理条件から保護することも可能である。

#### 【0053】

構成層21A、22、22B、30、40、50、61A、62、61Bの各々の材料の選択は、好ましくは、高い電気工学効率を有するデバイスを提供する目的を調和させることにより決定される。

#### 【0054】

多くの場合、まず第1の電気接触層を付着し、そこからデバイスを構築することにより、本発明の有機電子デバイスを製造することが可能である。また、第2の電気接触層から層を構築することも可能であることは理解される。

#### 【0055】

以下の実施例では、本発明の特定の特徴および利点について説明する。

#### 【0056】

（実施例）

以下の実施例は本発明を例示するものではあるが、これを限定するものではない。

#### 【0057】

（実施例1）

ポリエステルフィルムとSiNxの薄膜バリアとを用いて可撓性複合バリア構造を形成した。E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc.（デラウェア州ウィルミントン）から供給されるMylar（登録商標）200Dであるポリエチレンテレフタレート（PET）の0.002インチ（50.8ミクロン）厚のフィルム上に、マイクロ波電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを用いてSiNxをコーティングした。蒸着前に、ターボ分子ポンプを用いて圧力 $1.5 \times 10^{-7}$  Torrまでチャンバを排気した。蒸着時、2標準立方センチメートル（sccm）のSiH<sub>4</sub>、98 sccmのArおよび20 sccmのN<sub>2</sub>をチャンバに投入した。プラズマ中の電子運動の共鳴条件に相当する約900ガウスに磁界を調節しつつ、150Wの2.455 GHzマイクロ波出力を用いて、プラズマを維持した。1時間の蒸着が、原子間

力顕微鏡 (AFM) で測定される厚さ約  $840 \text{ \AA}$  の  $\text{SiN}_x$  フィルムを製造した。X線光電子分光法 (XPS) による化学的な深度プロファイリング (chemical depth profiling) は、フィルムが若干の酸素 ( $\sim 10\%$ ) と、おそらく若干の水素 (XPSでは測定不能) とを伴う実質的に  $\text{SiN}_x$  ( $x \sim 1.15$ ) であることを明らかにした。コーティングを施した PET フィルムを通した相対湿度  $50\%$  での酸素輸送速度 (OTR) を、市販の機器 (ミネソタ州ミネアポリスの Mocon 製 MOCON Ox-Tran 2/20) を用いて評価し、そして  $0.012 \text{ cc (O}_2\text{) / m}^2\text{/日/atm}$  であると測定された。参考までに、被覆されていない Mylar (登録商標) 200D フィルムでは OTR は約  $24 \text{ cc (O}_2\text{) / m}^2\text{/日/atm}$  である。したがって、 $\text{SiN}_x$  コーティングは  $2000$  倍のバリア改善係数を提供する。

#### 【0058】

##### (実施例2)

$200 \text{ \AA}$  厚の  $\text{SiN}_x$  フィルムバリアを用い、第2の可撓性複合バリア構造を形成した。 $0.002$  インチ ( $50.8$  ミクロン) 厚の Mylar (登録商標) 200D PET フィルムに、マイクロ波 ECR プラズマを用いて  $\text{SiN}_x$  をコーティングした。蒸着時の気体流の条件は、 $100 \text{ W}$  のマイクロ波出力で  $2 \text{ sccm}$  の  $\text{SiH}_4$ 、 $98 \text{ sccm}$  の Ar、および  $20 \text{ sccm}$  の  $\text{N}_2$  であった。蒸着を  $30$  分間継続した。次に、 $\text{SiN}_x$  コート PET の OTR は、 $0.12 \text{ cc (O}_2\text{) / m}^2\text{/日/atm}$  であると測定された。

#### 【0059】

##### (実施例3)

この実施例は、積層構造を有する可撓性複合バリア構造の OTR を示す。 $\text{SiN}_x$  コート PET の積層は、バリアの特性を損なうであろう機械的な損傷から  $\text{SiN}_x$  コーティングを保護する。マイクロ波プラズマ化学気相蒸着 (CVD) によって生成された、約  $1000 \text{ \AA}$  の  $\text{SiN}_x$  コーティングを有する  $0.002$  インチ ( $50.8$  ミクロン) 厚の PET を、同じく  $0.002$  インチ ( $50.8$  ミクロン) の被覆されていない PET に対して、3M (ミネソタ州セントポール) から入手可能な市販の接着剤である 3M 8142 を使用して積層した。ラミネ

ーターは1つのゴム製のロールを有し、および48℃および35 p s iで稼動された。積層フィルムの最終構造はPET/1000 Å/SiNx/接着剤/PETであった。次に、この積層構造のOTRは、0.00825 cc (O<sub>2</sub>)/m<sup>2</sup>/日/atmであると測定された。

#### 【0060】

##### (実施例4)

この実施例は、2つの積層されたSiNx層を有する可撓性複合バリア構造を示す。マイクロ波プラズマCVDによって各々約1000 ÅのSiNxをコーティングしたPETフィルム2枚を、実施例3に述べた条件を用いて、SiNxフィルムが構造の内側にくるようにして接着剤を用いて一緒に積層し、そしてOTRを測定した。すなわち、構造はPET/SiNx/接着剤/SiNx/PETであった。積層前に、個々のSiNxコートPETフィルムが約0.0075 cc (O<sub>2</sub>)/m<sup>2</sup>/日/atmのOTRを有することを測定した。積層構造のOTRは0.005 cc (O<sub>2</sub>)/m<sup>2</sup>/日/atm (MOC CON機器の測定限界)未満であった。

#### 【0061】

##### (実施例5)

この実施例は、(蒸着したアルミニウムとバリアポリマー層との組み合わせを用いて酸素および水分バリアを形成する)アルミニウムをバリア材料として用いて非透明複合バリア構造の形成について示す。

#### 【0062】

ポリ塩化ビニリデンコポリマー-ポリエステル-アルミニウム-ポリ塩化ビニリデンコポリマーを用いて、第1の金属化フィルムを調製した。Mylar (登録商標) LB二軸延伸ポリエステルフィルムのロールを真空チャンバ内に入れ、このチャンバの内部でロールを巻きだして蒸発したアルミニウムに曝露した。このアルミニウムが、フィルム表面に厚さ400 Å (または光学密度(OD) 2.8)まで凝縮した。次に、金属化フィルムに、該フィルムの両面を覆って、実質的に塩化ビニリデン/塩化ビニル/メチルメタクリレート/アクリロニトリルのコポリマーである組成物を溶剤塗布した。コーティングを施した両方の面におい



て、乾燥塗布量は $1.6 \text{ g/m}^2$ であった。

### 【0063】

My l a r（登録商標）LBフィルムにポリエチレンイミン下塗り剤を1%水溶液からコーティングすることにより、第2の金属化フィルムを調製した。乾燥塗布量は $0.02 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。次に、この下塗りを施したポリエステルフィルムに、第2のコーターステーションにおいてポリビニルアルコールで上塗りを施した。95～98℃の水と蒸気散布を用いて乾燥ポリビニルアルコールを10%溶液まで希釈し、コーティング浴を生成した。冷却後、リバースグラビアコーティング手法を用いて該被覆剤を付着した。乾燥塗布量は $0.4 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であった。次に、この生成物を、上述したようにしてポリビニルアルコール側に厚さ $400 \text{ \AA}$ （またはOD2.8）まで、アルミニウム真空金属化した。

### 【0064】

第3の「プレーンな」すなわち非金属化ポリエステルフィルムの片面に、実質的にポリ（テレフタル酸／アゼライン酸／エチレングリコール）コポリマーの混合物の17%固形分テトラヒドロフラン溶液をコーティングした。これはヒートシール可能な層であった。リバース計量コーティングによって、 $6 \text{ g/m}^2$ の乾燥塗布量まで、該被覆剤を付着した。

### 【0065】

第1のフィルムのポリ塩化ビニリデン層（アルミニウムの上にある）が第2のフィルムのアリミニウム層に隣接するように、溶剤をベースとするポリウレタン接着剤によって第1および第2の金属化フィルムを一緒に積層した。次に、最初の2つのフィルムの組み合わせに対して、組み合わせた最初の2つのフィルムのプレーンなポリエステル表面が第3のフィルムのアレーンなポリエステルフィルム表面に隣接するように、溶剤をベースとするポリウレタン接着剤によって第3のポリエステルフィルムを積層した。接着剤と下塗り層とを除いて、基本的な積層構造全体は以下のとおりであった。ポリ塩化ビニリデンコポリマー —— ポリエステル —— アリミニウム —— ポリ塩化ビニリデンコポリマー —— アリミニウム —— ポリビニルアルコール —— ポリエステル —— ポ



リエステル ー ー 溶剤塗布されたポリエステルのヒートシール可能な層。外部の研究所により、OTRは $0.00062\text{ cc/m}^2/24\text{ 時間/atm}$ であると測定された。

### 【0066】

#### (実施例6)

この実施例は、ヒートシールした複合バリア構造の結合強度を示すものである。

### 【0067】

第2のバリア構造の代表である以下の第2の材料に対して、実施例5の複合バリア構造をヒートシールした。

実施例6-A： 0.004インチ（50.8ミクロン）厚のPET（400D）。

実施例6-B： 厚さ1500～2000Åのパターン化されていない導電性ITOフィルムで被覆された0.004インチ（50.8ミクロン）厚のPET（400D）。

実施例6-C： 厚さ1500～2000Å（1mm線幅／0.75mm間隔）のパターン化されたITOラインで被覆された0.004インチ（50.8ミクロン）厚のPET（400D）。

### 【0068】

ヒートシール可能な層が第2の材料に隣接し、および存在する場合には第2の材料のITO層に隣接するようにして、複合バリア構造および第2の材料を配置した。4×4インチ（10.2×10.2cm）の2つの断片を切り取って一緒にしておいた。調節可能な温度・タイマー制御装置付きのSentinel Brand Machineの型番12A8-0（マサチューセッツ州ハイアビスのPackaging Group Inc. 製）を用いて、これらをヒートシールした。以下に示す温度および保圧時間にて30psiの圧力を印加して、1インチ（2.54cm）の封止部を得た。

### 【0069】

ヒートシール完了後の結合強度を測定するために、封止した構造を幅1インチ

(2.54cm)の帯条片に切断した。フィルム厚に応じて、Scotch Red Colored Cellophane Tape (Type 650)を封止した基板の薄い部分に貼り付け、封止線が破損するのを防止した。このようにして、Instron Universal Testing Instrument 型番1122 (Instron Corp. から入手可能) にて剥離強度を測定した。毎分2インチ (5.1cm) での動作に設定されたクロスヘッド速度を用い、5ポンドのフルスケール荷重制限値を用いた。剥離強度を4つのサンプルの平均値として報告した。

### 【0070】

パターン化ITOに対する接着試験値を、ITO線に対して直交 (^) および平行 (//) の両方について測定した。120℃または140℃にて0.5秒または1.0秒のいずれかにおいてシーリングをした後、結合強度を測定した。結果を以下の表1にまとめておく。

### 【0071】

【表1】

表1				
実施例	120℃		140℃	
	0.5 秒	1.0 秒	0.5 秒	1.0 秒
6-A	667g/in.	766g/in.	864g/in.	881g/in.
6-B	1276g/in.	913g/in.	515g/in.	358g/in.
6-C (P-⊥)	554g/in.	668g/in.	624g/in.	....
6-C (P-//)	659g/in.	923g/in.	916g/in.	988g/in.

### 【0072】

これらの剥離試験結果は、ポリエステルのヒートシール可能な層が同等に良好に結合すること、およびいくつかの場合において、PET単独に結合する場合と比較して、透明の導電性ITOに対してより強く結合することを示す。

### 【0073】

電極材料と支持体の両方に対する複合バリア構造の接着性を図5および図6に

示す。図5に示されるように、試料6-C (P-<sup>^</sup>) が剥離される際の、剥離強度を距離に対してプロットしてある。剥離強度は、バリア構造が剥離される別個の材料（電極材料またはポリマー支持体）に対応する規則的な山と谷を有して変化する。図6に示されるように、複合バリア構造300は、電極材料200およびポリマー支持体400から交互に剥離される。バリア構造300が支持体材料400のみに結合している場合、剥離強度のプロットは、山と谷のない単一の連続値を有するであろうと予測される。

#### 【0074】

##### (実施例7)

この実施例は、窒化ケイ素バリア層を有する複合バリア構造を伴うポリマー発光ダイオード (PLED) デバイス (試料7) の寿命を、窒化ケイ素バリア層のないデバイス (比較試料Y) の場合と比較して示す。試料7のデバイス10個と比較試料Yのデバイス10個とを準備し、および試験を行った。

#### 【0075】

試料7および比較試料Yの両方の基本のPLEDデバイス構造は、各々約100nmのポリマーホール注入層と黄色発光ポリマー層をオーバーコートされた酸化スズインジウムの透明な導電性アノード層を有するガラス基板を含んだ。次に、これに低仕事関数の金属の薄層 (～20nm) を塗布し、そして1ミクロン厚のアルミニウム層で覆った。

#### 【0076】

試料7のデバイスについては、さらに以下のようにして製造した。2ミル厚のPET (ポリエチレンテレフタレート) の単層約6インチ平方の両面上に、約80nm厚の窒化ケイ素バリア層を連続してコーティングした。該窒化ケイ素層は、マイクロ波プラズマ強化 (電子サイクロトロン共鳴 (ECR)) 化学気相蒸着 (CVD) によって蒸着された。蒸着時の条件は、150ワットマイクロ波出力、2.7sccmのシラン (SiH<sub>4</sub>)、約100sccmのAr、および20sccmのN<sub>2</sub>であった。次に、窒化ケイ素コーティングされたPETを、2ミル厚の市販の接着剤を用いて、上記の実施例3にて説明したようにして、非コートPETの別の2ミル厚のシートに積層し、複合バリア構造を形成した。次に、

積層複合バリア構造の切片35mm×25mmを切り取り、市販の紫外線硬化エポキシを用いて、ほぼ同一面積のPLEDデバイスの封止に利用した。良好なバリアによって、デバイスに浸透する大気ガスによって生じるデバイスの劣化を防止することが可能である。

#### 【0077】

比較試料Yのデバイスについては、さらに以下のようにして製造した。同様のPLEDデバイスを、窒化ケイ素のバリア層を持たない同様のPET積層物を用いて、同じようにしてエポキシ封止した。

#### 【0078】

試料7および比較試料Yのデバイスの発光量を、デバイス製造の4日後に測定（周囲条件で保管）し、およびデバイス製造後50日間周囲条件にてデバイスを保管した後に再度測定した。

#### 【0079】

図7aは、開始時（500）における試料7のフォトダイオードの発光量と50日後（502）の試料7の発光量とをプロットしたものを示している。これらのデバイスの発光量には実質的に何ら変化は認められなかった。

#### 【0080】

対照的に、比較試料Yのデバイスの性能は著しく異なっている。図7bは、開始時（600）における比較試料Yのフォトダイオードの発光量と50日後（602）の試料Yの発光量とをプロットしたものを示している。周囲条件で保管して50日経過した後では、発光量は著しく減少した。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の有機電子デバイスを上面の概略図である。

##### 【図2】

デバイスを封止する前の、図1のデバイスの線2-2における断面を示す概略図である。

##### 【図3】

図2に示すデバイスの線3-3における上面の見た概略図である。

【図 4】

封止された後の、図 1 のデバイスの線 2-2 における断面を示す概略図である

【図 5】

ポリマー支持体上でパターンをなしている複数の電極に封止された本発明の複  
合バリア構造を剥離した場合の剥離強度対距離のプロットである。

【図 6】

支持体および電極材料から剥離される複合バリア構造の概略図である。

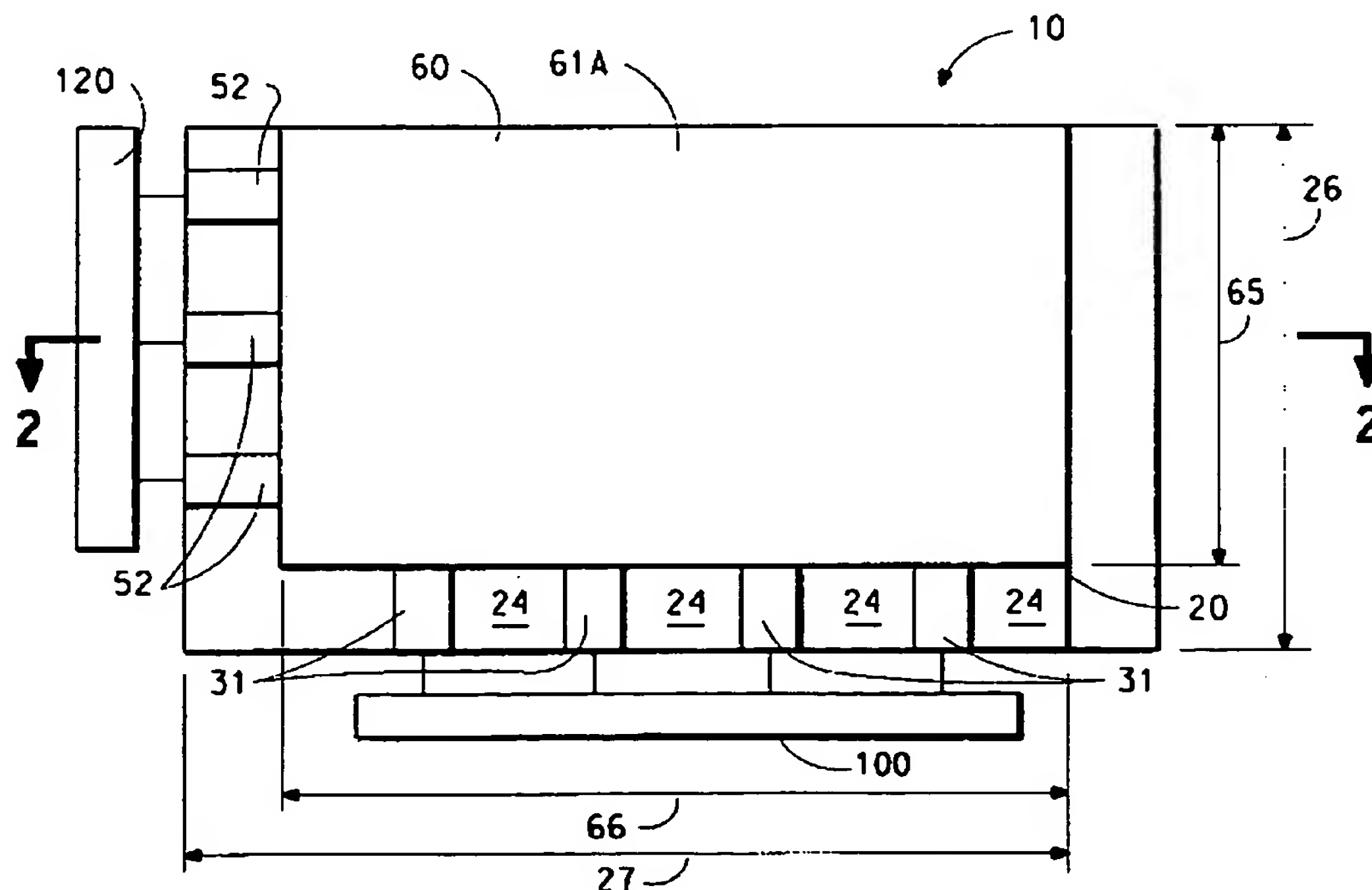
【図 7 a】

本発明のポリマー発光デバイスの、初期および50日間の周囲環境保存後における発光量を示すプロットである。

【図 7 b】

本発明のバリア構造のないポリマー発光デバイスの、初期および50日間の周囲環境保存後における発光量を示すプロットである。

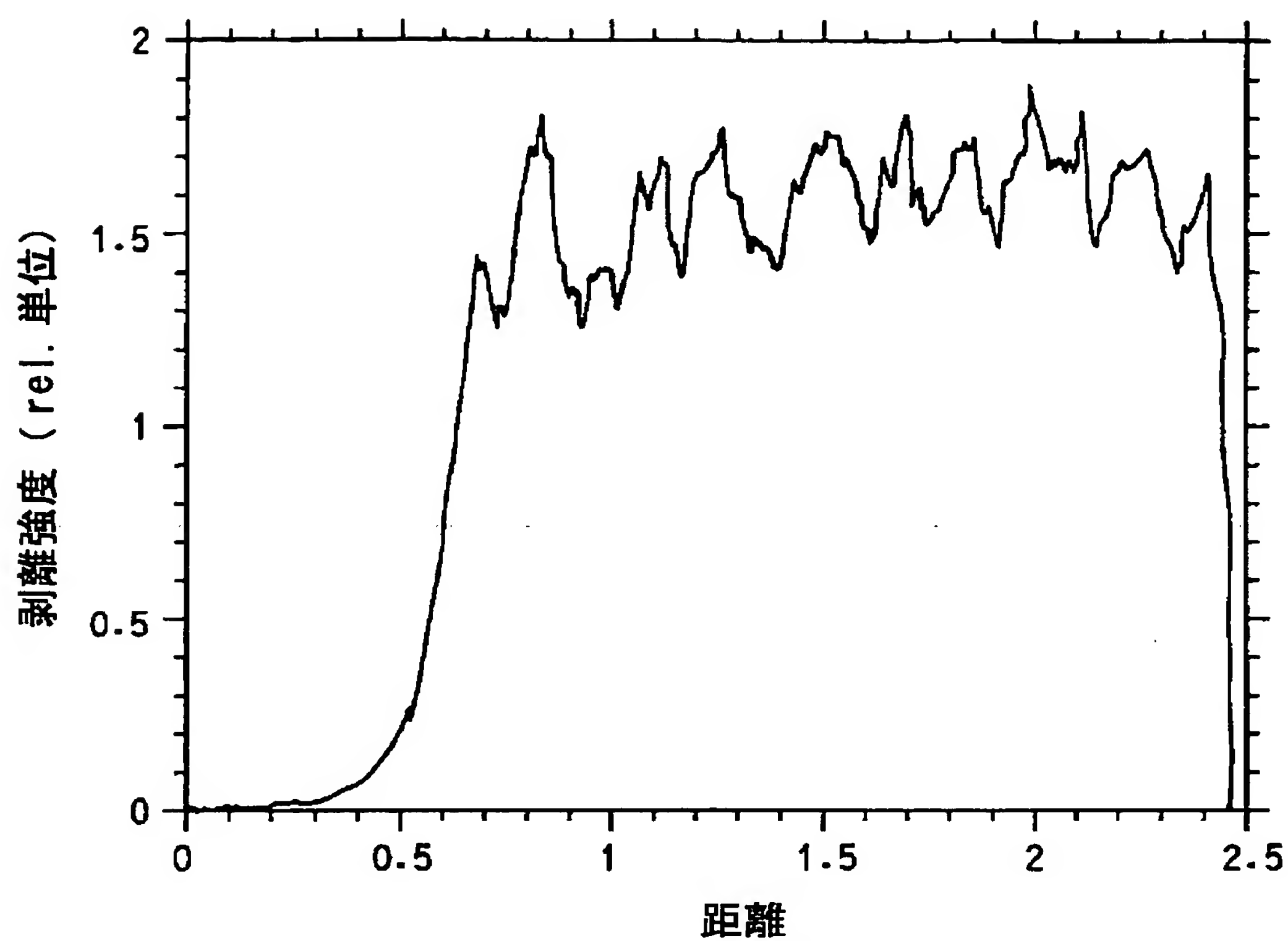
【図 1】



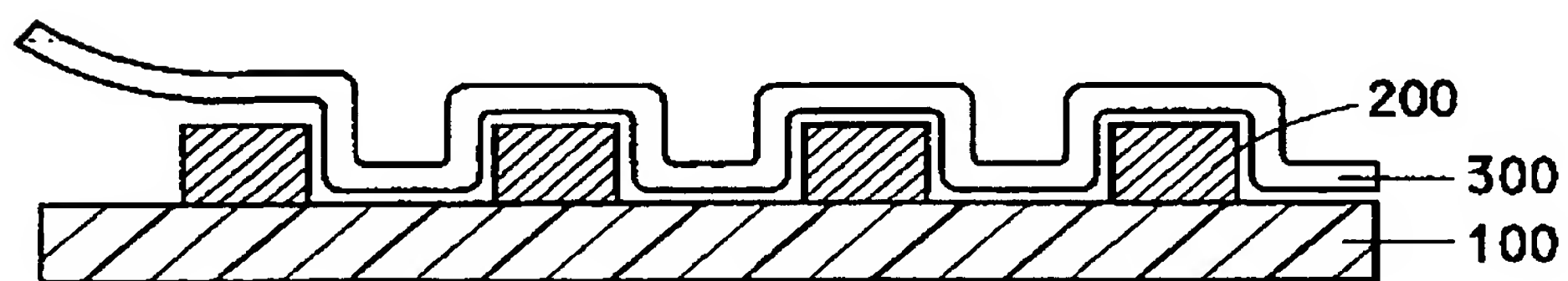




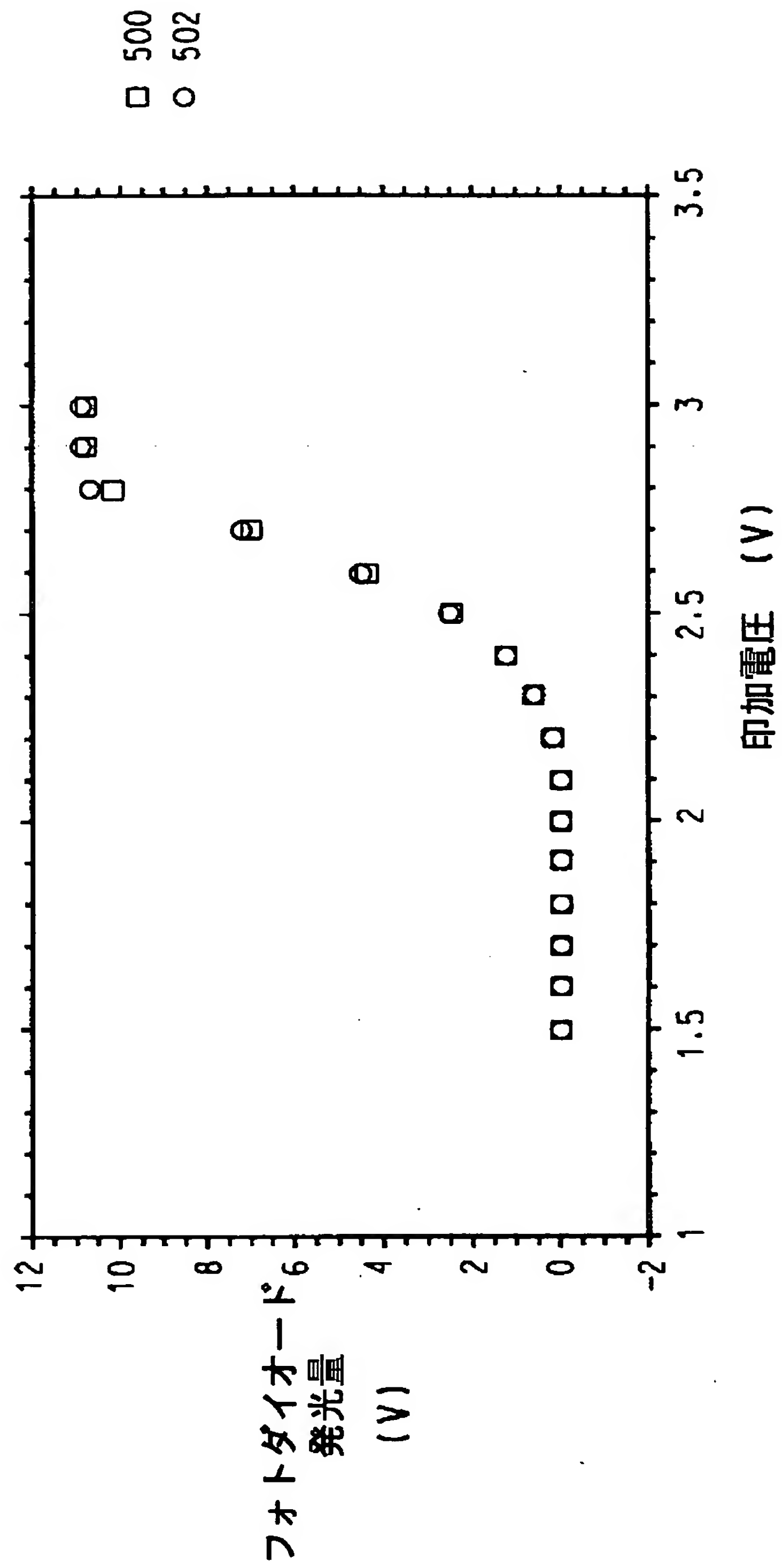
【図5】



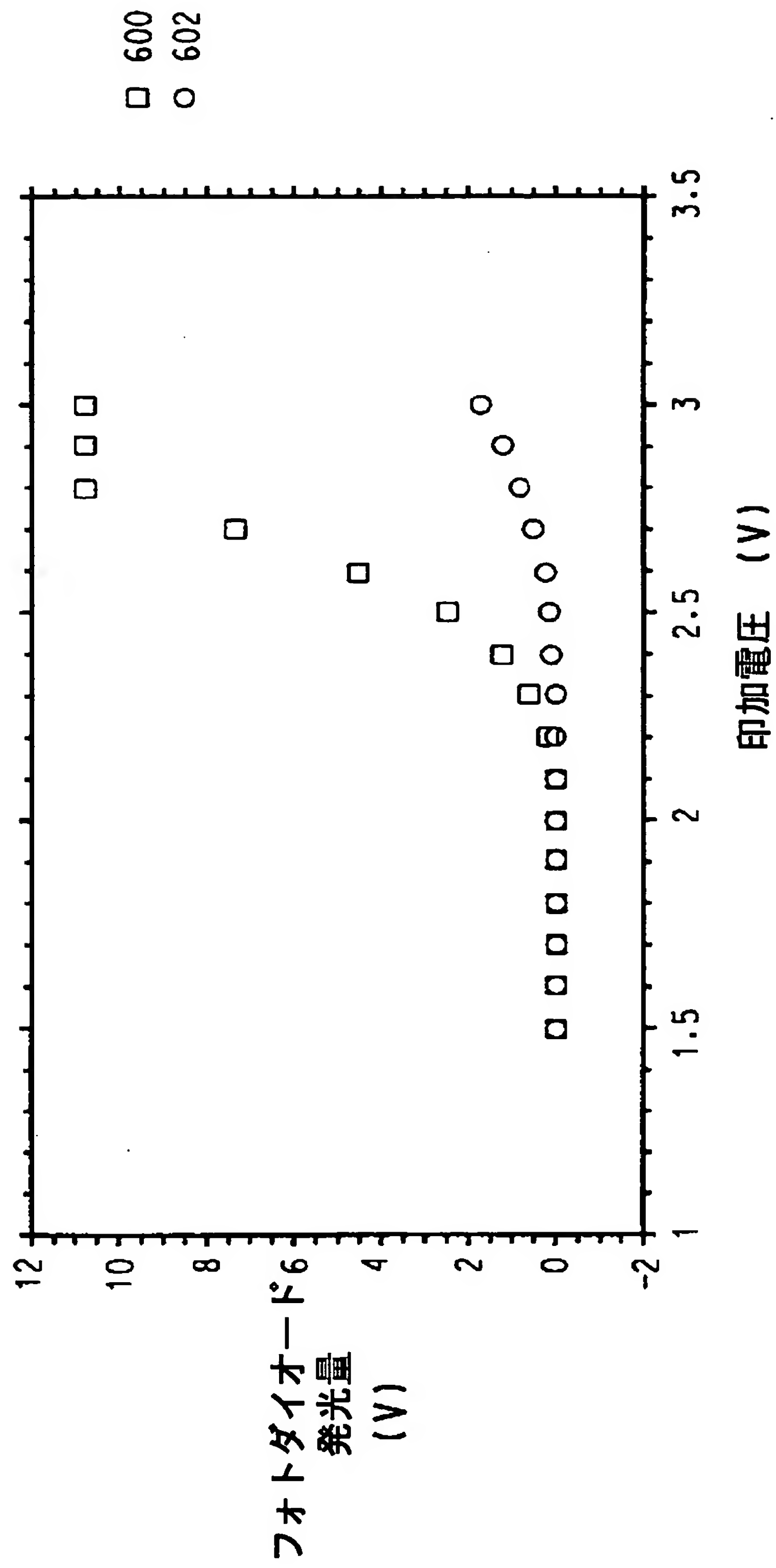
【図6】



【図7a】



【図 7 b】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01L51/20		International Application No. PCT/US 00/11534
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 757 126 A (HARVEY III THOMAS B ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) column 2, line 47 -column 3, line 29; figure 11	1-4, 6-8, 10
X	EP 0 777 280 A (MOTOROLA INC) 4 June 1997 (1997-06-04) column 4, line 52 -column 8, line 24	1, 5-8, 10
A	DE 196 03 746 A (BOSCH GMBH ROBERT) 24 April 1997 (1997-04-24) column 4, line 20 -column 5, line 43 -/--	1, 3-6, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2000		Date of mailing of the international search report 04/09/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Königstein, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 00/11534

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30 September 1997 (1997-09-30) & JP 09 129368 A (IWASAKI ELECTRIC CO LTD), 16 May 1997 (1997-05-16) abstract	1,3,5
A	WO 99 10939 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV ; PHILIPS AB (SE)) 4 March 1999 (1999-03-04) the whole document	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

BEST AVAILABLE COPY



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/11534

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5757126 A	26-05-1998	US 5686360 A EP 0777280 A JP 9161967 A	11-11-1997 04-06-1997 20-06-1997
EP 0777280 A	04-06-1997	US 5686360 A JP 9161967 A US 5757126 A	11-11-1997 20-06-1997 26-05-1998
DE 19603746 A	24-04-1997	WO 9716053 A	01-05-1997
JP 09129368 A	16-05-1997	NONE	
WO 9910939 A	04-03-1999	EP 0968537 A	05-01-2000

Form PCT/ISA 210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 ロバート スコット マクリーン  
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州  
ホッケシン アイリーンズ ウェイ 208

Fターム(参考) 3K007 AB13 BA07 CA06 CB01 CB04  
DA02 EB00 FA02